

PAT-NO: JP411171937A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11171937 A
TITLE: LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: June 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------|---------|
| BABA, ATSUSHI | N/A |
| ERIYAMA, YUICHI | N/A |
| UKAJI, TAKASHI | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------------|---------|
| JSR CORP | N/A |
| NIPPON TOKUSHU COATING KK | N/A |

APPL-NO: JP09342519

APPL-DATE: December 12, 1997

INT-CL (IPC): C08F265/02, C08G077/20 , G03F007/075

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing the surface of e.g. a plastic molded product, coated product with a cured coating film of excellent scratch resistance, abrasion resistance, adhesiveness to substrate and appearance, enabling such processing as printing or embossing on the coating film therefrom prior to active energy ray irradiation thereon because it is formable just after evaporation of the solvent to dryness, and also moldable after irradiated with active energy rays.

SOLUTION: This liquid curable resin composition comprises (A) a multifunctional (meth)acrylic compound containing at least three (meth)acryloyl

groups in the molecule, (B) a reaction product from silica particles and an alkoxysilane compound having polymerizable unsaturated group, urethane linkage group and organic group of the formula (X is NH, O or S; Y is an oxygen or sulfur atom; with the proviso that when X is O, Y is a sulfur atom), (C) a radiation-curable acrylic resin with a Tg of

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171937

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 265/02

C 0 8 F 265/02

C 0 8 G 77/20

C 0 8 G 77/20

G 0 3 F 7/075

5 1 1

G 0 3 F 7/075

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平9-342519

(22) 出願日

平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592109732

日本特殊コーティング株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 馬場 厚

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 江利山 祐一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

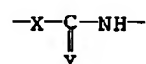
(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック成型物、塗装物等の表面に耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観に優れた硬化被膜を形成することができ、また、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成されるため活性エネルギー照射前に印刷、エンボス処理等の加工が可能であり、かつ活性エネルギー線照射後成形することが可能である液状硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能(メタ)アクリル化合物、(B) 重合性不飽和基とウレタン結合基と下記式(1)で示される有機基とを有するアルコキシシラン化合物とシリカ粒子との反応生成物、

【化1】



(式中、Xは—NH—、—O—または—S—であり、Yは酸素原子またはイオウ原子である、但しXが—O—のときYはイオウ原子である) (C) (a) カルボキシル基を含むアクリル系樹脂と (b) 分子内にエポキシ基及

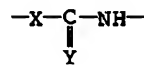
び不飽和結合を共に有する化合物との反応生成物であって、T_gが50℃以上である放射線硬化性アクリル系樹脂、および(D)放射線重合開始剤を含有する液状硬化性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能(メタ)アクリル化合物、
(B) 重合性不飽和基とウレタン結合基と下記式(1)で示される有機基とを有するアルコキシシラン化合物とシリカ粒子との反応生成物、

【化1】



(式中、Xは—NH—、—O—または—S—であり、Yは酸素原子またはイオウ原子である、但しXが—O—のときYはイオウ原子である)(C) 分子内にカルボキシル基を有し、T_gが50℃以上である放射線硬化性アクリル系樹脂、および(D) 放射線重合開始剤を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の液状硬化性樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、プラスチック成型物、塗装物等の表面に耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観に優れた硬化被膜を形成することができ、また、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成されるため活性エネルギー照射前に印刷、エンボス処理等の加工が可能であり、かつ活性エネルギー線照射後成形することが可能である液状硬化性樹脂組成物に関し、特に転写箔フィルム、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック成型体等のハードコート材、または建築内装材としての床材、壁材等の汚染防止もしくは傷つき防止コーティング材として用いることができる液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、転写箔フィルム、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子等のプラスチック成型体物、または建築内装材としての床材、壁材等の塗装物の表面を保護する方法として、部材表面のハードコート処理が行われてきた。これらのハードコート材料として、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の紫外線硬化性アクリル系ハードコート材が採用されているが、これらだけでは耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観に優れた硬化被膜を形成することは出来なかった。

【0003】プラスチック成型体に耐擦傷性、耐磨耗性等を発現させる方法として、シリカに代表されるような無機フィラーまたはポリエチレン粉末やポリカーボネート粉末などの有機フィラーを添加する方法、およびシリコンなどの添加剤を加える方法がよく知られている。しかし、無機あるいは有機フィラーを添加する方法では、得られた塗膜のヘーズ値が上昇したり、あるいは外

2

観が損なわれるといった欠点がある。また、シリコン等の添加剤を加える方法では、塗膜面の滑り性は改良されるが、テーバー磨耗輪による耐擦傷性は発現しない。

【0004】さらに、ハードコート剤が溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成されるものであるならば、活性エネルギー線照射前に印刷、エンボス処理等の加工を行うことができる。活性エネルギー線照射によりハードコート処理されたこれらプラスチック製品はフィルムやシートで用いられることもあるが、必要に応じ積層、転写等の工程を経た後、さらに何らかの形に成形されて使われることが多いため、ハードコート層に成形性が付与できればより多くの用途に用いることが可能となる。溶剤を乾燥した時点でこれらの要求を満たす塗膜が形成され、かつ活性エネルギー線硬化後に成形可能な、耐擦傷性に優れた被覆樹脂が求められている。

【0005】活性エネルギー線硬化性ハードコート剤としては、3官能以上の多官能(メタ)アクリレートを用いるハードコート剤が特開昭53-104683号公報および特開昭54-97633号公報に開示されている。さらにこれらハードコート剤の耐擦傷性を向上させるため、微粉末状無機充填剤やコロイダルシリカを添加することが特開昭56-106969号公報および特開平2-272041号公報に、またコロイダルシリカと各種シランカップリング剤を添加することが特開平2-64138号公報および特開平4-18423号公報に開示されている。これらの活性エネルギー線硬化性ハードコート剤は耐擦傷性に優れるが、無溶剤系はもちろん、溶剤を含有するものも、溶剤を乾燥した時点で塗膜形成性を有しないため、活性エネルギー線照射前に印刷、エンボス処理等の加工ができなかった。また、これらの活性エネルギー線硬化後の成形加工性も十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プラスチック成型物、塗装物等の表面に耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観に優れた硬化被膜を形成することができ、また、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成されるため活性エネルギー照射前に印刷、エンボス処理等の加工が可能であり、かつ活性エネルギー線照射後成形することが可能である液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0007】本発明の他の目的は、乾燥後タックが小さく、特に転写箔フィルム、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック成型体等のハードコート材、または建築内装材としての床材、壁材等の汚染防止もしくは傷つき防止コーティング材として用いることができるハードコート用被覆材として有用な液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかとなろう。

【0008】

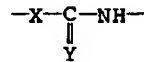
【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(A)分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能(メタ)アクリル化合物(以下「成分A」という)および

(B) 重合性不飽和基とウレタン結合基と下記式

(1) で示される有機基とを有するアルコキシシラン化合物およびシリカ粒子との反応生成物(以下「成分B」という)、

【0009】

【化2】



(式中、Xは—NH—、—O—または—S—であり、Yは酸素原子またはイオウ原子である、但しXが—O—のときYはイオウ原子である)

【0010】(C)分子内にカルボキシル基を有し、T_gが50℃以上である放射線硬化性アクリル系樹脂(以下「成分C」という)、および(D)放射線重合開始剤(以下「成分D」という)を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物によって達成される。また、本発明によれば、上記目的および利点は、第2に本発明の上記液状硬化性樹脂組成物の硬化物によって達成される。

【0011】本発明で成分Aとして用いられる分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0012】なお、分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3つ含む多官能性モノマーの市販品としては、例えばカヤラッド DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、D-310、D-330、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-315、M-325(以上、東亜合成(株)製)等が挙げられる。

【0013】成分Aは本発明の組成物を構成するA、B、CおよびD成分の合計重量を基準にして好ましくは5~30重量%で含有される。5重量%より少ないと組成物の成膜性が十分でなくかつ得られる塗膜の硬度も十分でない傾向がある。他方、30重量%を超えると乾燥後の塗膜にタック性が残る傾向がみられる。

【0014】本発明で成分Bとして用いられる反応生成物は、分子中に、重合性不飽和基と—NH(C=O)—

で表されるウレタン結合基と前記式(1)で表される有機基とを有するアルコキシシラン化合物(以下「アルコキシシラン化合物」という)とシリカ粒子とを反応させて得られる。本発明で成分Bとして用いられる反応生成物は、アルコキシシラン化合物とシリカ粒子とを混合する操作を含む方法により製造される。シリカ粒子に固定されたアルコキシシラン化合物残渣の含有量は好ましくは0.01重量%以上であり、より好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは1重量%以上である。シリカ粒子中に固定されたアルコキシシラン化合物残渣の含有量が0.01重量%未満の場合、組成物中のシリカ粒子、およびコロイダルシリカの分散性、透明性、耐磨耗性は十分でない場合がある。また成分B製造時の原料組成物中におけるアルコキシシラン化合物の割合は好ましくは5重量%以上であり、特に好ましくは20重量%以上である。アルコキシシラン化合物の割合が5重量%未満の場合、本発明組成物の成膜性が悪い場合がある。また、成分Bの原料組成物中のシリカ粒子の割合は好ましくは50重量%以下であり、特に好ましくは20重量%以下である。成分Bの原料組成物中のシリカ粒子の割合が50重量%以上の場合、本発明組成物の分散性、透明性、耐磨耗性が十分でない場合がある。

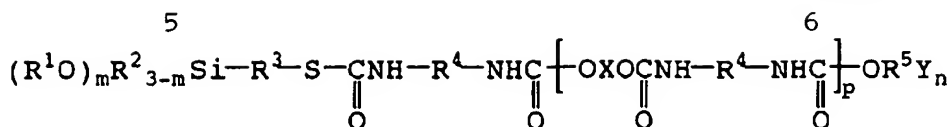
【0015】成分Bは本発明の組成物を構成するA、B、CおよびD成分の合計重量を基準にして、好ましくは20~85重量%で含有される。20重量%より少ないと得られる塗膜の硬度が十分でなくまた耐磨耗性も低下するようになる。他方、85重量%を超えると製膜性が低下し易くなる。

【0016】アルコキシシラン化合物は分子中に重合性不飽和基、ウレタン結合基、前記式(1)で表される有機基およびアルコキシシリル基を構成成分として少なくともそれぞれ1個含むことを特徴とする。アルコキシシリル基は加水分解、縮合反応によりシリカ粒子の表面に存在するシラノール基と結合する成分である。重合性不飽和基とは、活性ラジカル種により付加重合を経て分子間で化学架橋する成分である。また、前記式(1)で表される2価の有機基である—X(C=Y)NH—基およびウレタン結合基はこれらアルコキシシリル基を有する分子片と重合性不飽和基を有する分子片とを直接もしくは他の分子片を介して結合する構成単位であると同時に分子間において水素結合による適度の凝集力を発生させ、本発明組成物の硬化物に優れた力学的強度、基材との密着性、耐熱性等の性能を発生せしめると考えられる。—X(C=Y)NH—基としては、—S(C=O)NH—基が好ましい。

【0017】アルコキシシラン化合物の構造としては例えば、一般式(2)；

【0018】

【化3】



... (2)

【0019】に示すアルコキシシラン化合物をあげることができる。

【0020】一般式(2)中、 R^1 は水素原子、および C_1 から C_8 の1価の有機基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、オクチル基等である。 R^2 は水素原子、および C_1 から C_3 の1価のアルキル基である。 m は1, 2もしくは3である。 $(R^1O)_m R^2_{3-m} Si$ で示されるアルコキシシリル基としては例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等をあげることができ、好ましくは、トリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基である。

【0021】また、式中、 $-[OXO(C=O)NH-R^4-NH(C=O)]_p$ として示される構造単位は前記式(2)に示す構造において分子鎖を延長することを目的として導入される。 R^3 は C_1 から C_3 の2価の有機基である。 R^4 は2価の有機基であり、 R^3 と同一でも異なってもよく、通常、分子量14から1万、好ましくは分子量78から1000の2価の有機基の中から選ばれる。かかる有機基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン等の鎖状ポリアルキレン基；シクロヘキシレン、ノルボルニレン等の脂環式または多環式の2価の有機基；ビニレン、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ポリフェニレン等の2価の芳香族基；およびこれらのアルキル基置換体、アリール基置換体を挙げることができる。これら2価の有機基の構造中には炭素、水素原子以外の元素から構成される原子団を含んでもよい。式中、 p は0もしくは1であり、 X は2価の有機基であり、さらに詳しくは、イソシアネート基と付加反応できる活性水素原子を分子内に2個以上有する化合物から誘導される2価の有機基である。かかる有機基としては、例えば、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンチオグリコール、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアルキレンジアミン、ポリアルキレンジカルボン酸、ポリアルキレンジオール、ポリアルキレンジメルカプタンから活性水素原子を2個除くことで誘導される2価の有機基を例示することができる。また、 R^5 は $(n+1)$ 価の有機基である。かかる有機基は、好ましくは鎖状、分岐状または環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、脂環式基の中から選ばれる。また、 n は好ましくは1から20の正の整数であり、より好ましくは1から10であり、さらに好ましく*

*は3から5である。前記式中 Y は活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する1価の有機基を表し、例えば、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基等があげられる。これらの中でアクリロキシ基が好ましい。

【0022】アルコキシシラン化合物の分子構造の構築は、通常、メルカプト基を有するアルコキシシラン、すなわちメルカプトアルコキシシランと、ポリイソシアネート化合物およびイソシアネート基と付加反応を起こす活性水素を有する活性水素基含有重合性不飽和化合物との付加反応により行うことができる。

【0023】アルコキシシラン化合物の製造方法としては例えば、

(A)法：はじめにメルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物との付加体を反応させることで分子中にアルコキシシリル基、 $-S(C=O)NH-$ 結合基、およびイソシアネート基を含む中間体を製造し、次に中間体中に残存するイソシアネートに対して活性水素基含有重合性不飽和化合物を反応させウレタン基を介して結合させる方法、および

(B)法：はじめにポリイソシアネート化合物と活性水素基含有重合性不飽和化合物との付加体を反応させることで分子中に重合性不飽和基、ウレタン結合基、およびイソシアネート基を含む中間体を形成し、これにメルカプトアルコキシシランを反応させ $-S(C=O)NH-$ 基を介して結合させる方法、

をあげることができる。さらに、前記(A)または(B)法において、鎖延長剤としてさらに、イソシアネートと付加反応を起こす活性水素を分子内に2個以上有する鎖状、環状または分岐状の化合物を用いることができる。鎖延長剤はポリイソシアネート化合物と反応してウレタン結合を介して分子鎖を延長する。

【0024】前記式(3)に示した化合物の製造において、直接、ポリイソシアネート化合物との反応により $-S(C=O)NH-$ 結合を形成することができるアルコキシシランの例としては、反応生成物としてアルコキシシリル基とメルカプト基を分子中にそれぞれ1個以上有する化合物を挙げることができる。

【0025】かかる化合物としては、例えば、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラ

ン、メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリフェノキシシラン、メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルコキシシランをあげることができる。好ましくはメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランである。市販されているメルカプトアルコキシシランとしては、例えば東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製SH6062をあげることができる。これらメルカプトアルコキシシランは単独または2種以上を混合して用いてもよい。さらに、メルカプトアルコキシシランの例としては、アミノ置換アルコキシシランとエポキシ基置換メルカプタンとの付加生成物、エポキシシランと α 、 ω -ジメルカプト化合物との付加生成物を用いることができる。アルコキシシラン化合物を製造する際に使用する、ポリイソシアネート化合物としては鎖状飽和炭化水素、環状飽和炭化水素、芳香族炭化水素で構成されるポリイソシアネート化合物の中から選ぶことができ、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。1分子中のイソシアネート基の個数は、通常2以上、30未満であり、好ましくは2以上10未満である。30を越えると生成物の粘度が高くなり作業性が低下する場合がある。

【0026】このようなポリイソシアネート化合物の例としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状炭化水素ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等の環状飽和炭化水素ポリイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ポリジフェニルメタンのポリイソシアネート等の芳香族炭化水素ポリイソシアネート化合物を挙げることができる。

【0027】これらの中で好ましい例は、環状飽和炭化水素ポリイソシアネート化合物および芳香族炭化水素ポリイソシアネート化合物であり、さらに好ましくは環状飽和炭化水素のポリイソシアネート化合物である。好ま

しい具体例としては、イソホロンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルレンジイソシアネートである。また市販されているポリイソシアネート化合物を例示すると、三井日曹ウレタン(株)製のTDI-80/20、TDI-100、MDI-CR100、MDI-CR300、MDI-PH、NDIや日本ポリウレタン工業(株)製のコロネートT、ミリオネートMT、ミリオネートMR、HDI、武田薬品工業(株)製のタケネート600をあげることができる。

10 【0028】これらポリイソシアネート化合物の使用量は、前記(A)法に示す製造法においては、メルカプトアルコキシシランのメルカプト基1当量に対してのイソシアネート基当量が、通常0.1から100の範囲で、好ましくは0.5から10の範囲、さらに好ましくは0.9から1.2の範囲となる量である。ポリイソシアネート化合物の添加量が上記イソシアネート基当量が0.1当量未満となる量の場合、未反応メルカプトシランが0.9当量以上存在することになり、塗膜の磨耗性が十分でない場合がある。また、同イソシアネート基当量が

20 100当量を越えるポリイソシアネート化合物の使用は、未反応イソシアネート基が過剰に存在することになり耐候性が低下する場合がある。

【0029】一方前記(B)法に示す製造法においては、活性水素基含有重合性不飽和化合物中の活性水素基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物はイソシアネート基当量として通常0.1から100の範囲、好ましくは0.5から10当量の範囲、さらに好ましくは0.9から1.2の範囲で使用される。

30 【0030】これら前記(A)または(B)法いずれの方法においても、反応時間の短縮を目的として触媒を添加してもよい。この触媒としては、塩基性触媒および酸性触媒のいずれかが用いられる。塩基性触媒の例としては、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アンモニアなどのアミン類；トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン類を挙げることができる。これらの中でピリジン、トリエチルアミン等の3級アミンが好ましい。また酸性触媒としては、例えばナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、メチルDABCO、トリブトキシアルミニウム、トリチタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等の金属アルコキシド類；3フッ化硼素ジエチルエーテラート、塩化アルミニウムなどのルイス酸類；2-エチルヘキサン酸錫、オクチル錫トリラウレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫ジアセテート等の錫化合物をあげることができる。これら触媒の中で好ましいものは酸性触媒であり、特に好ましくは錫化合物であり、さらに好ましくはオクチル錫トリラウレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫ジアセテート等である。これら触

40

50

媒の添加量はポリイソシアネート化合物100重量部に対して0.01から5重量部であり、好ましくは0.1から1重量部である。0.01重量部未満では触媒添加による反応時間の短縮効果はわずかであり、一方、5重量部を越えると生成物の保存安定性が低下する場合がある。

【0031】アルコキシシリル化合物の製造において、前記ポリイソシアネート化合物と付加反応によりウレタン結合を介し結合できる重合性不飽和化合物の例としては、イソシアネート基との付加反応によりウレタン結合を形成できる活性水素原子を分子中に1個以上有し、重合性不飽和基を分子中に1個以上含む化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独もしくは2種以上の混合物として用いることができる。

【0032】そのような化合物としては、カルボン酸含有重合性不飽和化合物、水酸基含有重合性不飽和化合物を挙げることができる。カルボン酸を含有する重合性不飽和化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、ケイヒ酸、マレイン酸、フマル酸、2-(メタ)アクリロキシプロピルヘキサヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロキシエチルヘキサヒドロゲンフタレート等の不飽和脂肪族カルボン酸；2-(メタ)アクリロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロキシプロピルエチルフタレート等の不飽和芳香族カルボン酸をあげることができる。また、水酸基含有重合性不飽和化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(ペンタメチレンオキシカルボキシレート)エトキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキシルスチレン、ヒドロキシアルファメチルスチレン、ヒドロキシエチルスチレン、ヒドロキシ末端ポリエチレングリコールスチルエーテル、ヒドロキシ末端ポリプロピレングリコールスチルエーテル、ヒドロキシ末端ポリテトラメチレングリコールスチルエーテル、末端ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、末端ヒドロキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、末端ヒドロキシポリテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有アクリレート、水酸基含有メタクリレート、水酸基含有スチレンをあげることができる。

【0033】これらの中で好ましいのは、不飽和脂肪族カルボン酸および水酸基含有アクリレート化合物であり、さらに好ましくは、水酸基含有アクリレート化合物である。かかる化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートを挙げることができる。

【0034】これら重合性不飽和化合物の使用量は、その活性水素基の当量が、メルカプトアルコキシランとポリイソシアネート化合物との付加反応により得られる中間体中の残存イソシアネート基1当量に対し、通常、1当量以上となる量である。1当量未満ではアルコキシシリル化合物中に活性イソシアネート基が残存する為、水分との反応による発泡、増粘、着色などの好ましくない性能が発現する場合がある。

【0035】アルコキシシリル化合物の製造においては、塗膜の柔軟性や基材に対する密着性向上を目的として、ポリイソシアネート化合物との付加反応によりアルコキシシリル基と重合性不飽和基との間に2価の有機基を導入してもよい。そのような2価の有機化合物単位の前駆体としてはイソシアネート基と付加反応を起こす活性水素を分子内に2個以上有する鎖状、環状、分岐状の有機化合物を用いることができる。ここで活性水素を有する基の例としては、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、シラノール基等をあげることができる。これらの有機化合物は、活性水素を2個以上、好ましくは2個以上10個未満、さらに好ましくは2個を有する。そのような活性水素を有する化合物の分子量は通常、50から10万であり、好ましくは100から5万、さらに好ましくは500から1万である。そのような2価の有機化合物としては、例えば、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンチオグリコール、ポリエステルジオール、ポリアミド、ポリカーボネートジオール、ポリアルキレンジアミン、ポリアルキレンジカルボン酸、ポリアルキレンジオール、ポリアルキレンジメルカプタンを挙げることができる。これらの中でポリアルキレングリコールが好ましい。ポリアルキレングリコールとしては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールや、これらの2種以上のポリアルキレングリコールとの共重

11

合体を挙げることができる。これらは1種または2種以上で使用することができる。市販品としては、日本油脂(株)製のユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800、保土谷化学工業(株)製のPPTG4000、PPTG2000、PPTG1000、PTG2000、PTG3000、PTG650、PTGL2000、PTGL1000、旭硝子(株)製のEXENOL1020、第一工業製薬(株)製のPBG3000、PBG2000、PBG1000、Z3001等が挙げられる。

【0036】上記2価の有機基を構成成分として含む重合性不飽和基含有アルコキシシランの製造を、ポリアルキレングリコールを例にして、製造法(C)法および(D)法として示す。

【0037】製造法(C)法：末端に活性イソシアネート基を有する、メルカプトアルコキシシランとポリシシアネート化合物との付加体に対し、ポリアルキレングリコールを加え、片末端ヒドロキシのアルコキシシランとしたのち、これに対し別途合成した、末端に水酸基を有する重合性不飽和化合物とポリイソシアネート化合物との付加体を反応させウレタン結合で両者を連結する方法。

【0038】製造法(D)法：末端に活性イソシアネート基を有する、メルカプトアルコキシシランとポリイソシアネート化合物との付加体に対し、別途合成した、末端に活性水酸基を有する、ポリアルキレングリコールポリイソシアネート化合物、水酸基含有重合性不飽和化合物との付加体を反応させウレタン結合で両者を連結する方法を挙げることができる。

前記(C)法または(D)法におけるウレタン結合の形成条件は前記(A)または(B)法と同様であり、結合に関与する、末端に活性イソシアネート基を有する化合物に対する末端に水酸基を有する化合物の当量比は通常、1.0から1.2の範囲である。1.0未満の場合は未反応のイソシアネート基による着色、増粘が起こりやすい。

【0039】また、アルコキシシラン化合物の製造において、重合性不飽和基含有アルコキシシランの加水分解物として、他の有機アルコキシシランとの加水分解生成物を用いることもできる。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等の他のアルキルアルコキシシランとの縮合物を用いてもよい。加水分解生成物を製造する場合、加水分解に用いる水の量は全アルコキシ基に対して通常0.5から1.5当量であり、溶剤の存在下もしくは非存在下で、0℃から成分の沸点以下の温度で5分から24時間加熱撹拌することで加水分解、縮重合物を得ることができ

12

る。その際、反応時間の短縮を目的に酸性触媒もしくは塩基触媒を併用することもできる。

【0040】成分Bの製造に用いられるシリカ粒子は粉体状シリカまたはコロイダルシリカであり、粒子の平均径としては、例えば、0.001μmから20μmが好ましい。本発明を用いて透明な皮膜を形成することを目的とする場合、好ましい粒子径は0.01μmから2μm、さらに好ましくは、0.01μmから0.05μmである。シリカ粒子の形状は球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、もしくは不定形状であり、好ましくは球状である。シリカ粒子の比表面積は、好ましくは0.1から3000m²/gであり、より好ましくは10から1500m²/gである。これらシリカ粒子の使用形態は乾燥状態の粉末、もしくは水もしくは有機溶剤で分散した状態であることができる。コロイダルシリカとして当業界に知られている微粒子状のシリカ粒子の分散液を直接用いることもできる。特に透明性を追求する目的においてはコロイダルシリカの利用が好ましい。コロイダルシリカの分散溶媒が水の場合、その水素イオン濃度が、pH値として好ましくは2から10の範囲であり、より好ましくはpH3から7の酸性コロイダルシリカが有利に用いられる。また、コロイダルシリカの分散溶媒が有機溶剤の場合、有機溶剤としては、例えばメタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等の溶剤もしくはこれらと相溶する有機溶剤が挙げられる。これらは水との混合物として用いることもできる。好ましい分散溶剤はメタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、キシレンである。シリカ粒子の市販品としては、例えば、コロイダルシリカとしては日産化学工業(株)製のメタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、およびST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、日本アエロジル(株)製のアエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子(株)製のシルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業(株)製のE220A、E220 富士シリシア(株)製のサイリシア470、日本板硝子(株)製のSGフレーク等を挙げることができる。

【0041】シリカ粒子に固定されたアルコキシシラン化合物は通常、乾燥粉体を空气中で完全に燃焼させた場合の重量減少%の恒量値として、例えば、空气中で室温から通常800℃までの熱重量分析により求めることができる。

【0042】成分Bの製造においてアルコキシシラン化合物の加水分解で消費される水の量としては、1分子中のケイ素上のアルコキシ基の少なくとも1個が加水分解される量があればよい。好ましくは加水分解の際に添加、もしくは存在する水の量は、ケイ素上の全アルコキシ基のモル数に対し3分の1以上であり、さらに好ましくは全アルコキシ基のモル数の2分の1以上3倍未満である。完全に水分の存在しない条件下で前記式(2)に示すアルコキシシラン化合物とシリカ粒子とを混合して得られる生成物は、シリカ粒子表面にアルコキシシラン化合物が物理吸着した生成物であり、そのような成分から構成される組成物においては本発明の組成物の一つの目的である耐摩耗性の発現の効果は低い。

【0043】本発明の成分Bの製造においては、前記式(2)に表されるアルコキシシラン化合物を別途加水分解操作に付した後、これと粉体シリカ粒子もしくはコロイダルシリカを混合し、加熱、攪拌操作を行う方法；もしくは、前記式(2)で表されるアルコキシシラン化合物の加水分解をシリカ粒子の存在下で行う方法；また、他の成分、例えば、多官能不飽和有機化合物、単価不飽和有機化合物、光重合開始剤等の存在下、シリカ粒子の表面処理を行う方法等を選ぶことができる。前記式

(2)で表されるアルコキシシラン化合物の加水分解をシリカ粒子の存在下で行う方法が好ましい。成分Bを製造する際、その製造時の温度は通常、20℃以上150℃以下であり、また処理時間は5分から24時間の範囲である。

【0044】シリカ粒子は、通常の保管状態として粒子表面に吸着水として水分を含むことが知られている。例えば、有機溶剤分散コロイダルシリカ中においても通常製品として0.5%相当の水分を含有する。したがって、成分Bの製造においては、アルコキシシラン化合物とシリカ粒子とを混合し、加熱、攪拌処理することにより原料中に含まれる水分を利用して製造することも可能である。

【0045】本発明の成分Bの製造において、粉体状のシリカ粉体を用いる場合、アルコキシシラン化合物との反応を円滑にかつ、均一に行わせることを目的として、水と相溶する有機溶媒を添加してもよい。そのような有機溶媒の好ましい種類は、アルコール、ケトン、エーテル、アミドである。アルコールとしては例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等；ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン；アミドとしてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ガンマブチロラクトン等をあげることができる。これらの溶剤の添加量は反応を円滑、均一に行わせる目的に合う限り特に制限はない。

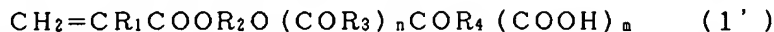
【0046】また、成分Bの製造において、反応を促進するため、触媒として酸もしくは塩基を添加してもよい。酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、等の無機酸、もしくはメタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フタル酸、マロン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸や、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和有機酸やテトラメチルアンモニウム塩酸塩、テトラブチルアンモニウム塩酸塩等のアンモニウム塩を挙げることができる。また、塩基としては、アンモニア水、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の1級、2級または3級脂肪族アミン、ピリジン等の芳香族アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキシド類を挙げることができる。これらの中で好ましい酸としては、有機酸、不飽和有機酸、好ましい塩基としては3級アミンもしくは4級アンモニウムヒドロキシドを挙げられる。これら、酸もしくは塩基の添加量は、アルコキシシラン化合物100重量部に対して0.001重量部から1.0重量部、好ましくは0.01重量部から0.1重量部である。

【0047】本発明で成分Cとして用いられる放射線硬化性アクリル系樹脂は分子内にカルボキシル基を有し、T_gが50℃以上であることを特徴とする。T_gが50℃と高いために、本発明の組成物から得られた乾燥後の塗膜はベタつきが少なくタック性をなくすことができる。また、カルボキシル基を含むために、極性が高くかつ基材を侵さない溶剤例えばメタノールに可溶となる。成分Cは本発明の組成物を構成するA、B、CおよびD成分の合計重量を基準にして、好ましくは10～50重量%で含有される。10重量%より少ないと得られる乾燥後の塗膜がタック性を持つようになり、他方50重量%より多いと得られる塗膜の硬度が低下し易くなる。以下に成分Cについて説明する。

【0048】成分Cとして用いられる放射線硬化性アクリル系樹脂は、例えば(a)カルボキシル基を含むアクリル系樹脂と(b)分子内にエポキシ基および不飽和結合を有する化合物とを反応せしめて製造される。

【0049】カルボキシル基を含むアクリル系樹脂(a)(以下、単にアクリル系樹脂(a)と略す)としては、不飽和基とカルボキシル基を有するもので、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸系不飽和カルボン酸、あるいは不飽和基とカルボキシル基の間に鎖延長されたアクリル酸系変性不飽和カルボン酸、例えばβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、β-カルボキシエチル(メタ)アクリレートのラクトン変性等によるエステル結合を有する不飽和カルボン酸、例えば、β-カルボキシエチル(メタ)アクリレートをエチレンオキシドやプロピレンオキシドにより変性したエーテル結合を有する変性不飽和カルボン酸の各重合体、またはこれら

不飽和カルボン酸等と必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られるビニル系共重合体が例示される。前記変性不飽和カルボン酸としては、下記*



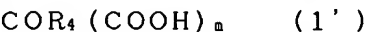
(両式中、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 は炭素数2～6個のアルキレン基、 R_3 は炭素数3～10個のアルキレン基、 R_4 は直接結合であるか、 $(m+1)$ 価で炭素数が1～50の炭化水素基で分岐していてもよく、 n は1～10の整数、 m は1～5の整数を表す。)

【0051】一般式(1)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸を δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトン等のラクトン類で変性した化合物が挙げられる。

【0052】一般式(1')で表される化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシペンチル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルを δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトン等のラクトン類で変性した化合物の末端水酸基を、多塩基酸もしくは多塩基酸無水物を用いて酸修飾した化合物等が挙げられる。前記で使用する多塩基酸もしくは多塩基酸無水物としては、2価以上であれば特に限定はなく、例えばマレイン酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、シュウ酸、アジピン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸及びこれらに対応する酸無水物等が挙げられる。これら多塩基酸もしくは多塩基酸無水物は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【0053】前記その他のエチレン性不飽和単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸グリシジル；(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸 N -メチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸 N,N -ジメチルアミノメチル等のメタクリル酸アミノアルキル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；酢酸ビニル等が挙げられる。また、所望により水酸基を有するモノエチレン性不飽和単量体を使用することもできる。これらの単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシペンチル等の(メタ)ア

*式(1)、(1')で表される化合物が例示される。
【0050】



※クリル酸ヒドロキシアルキル、およびこれらのラクトン変性物等が挙げられる。

【0054】アクリル系樹脂(a)における(メタ)アクリル酸とその他のエチレン性不飽和単量体の重合比は、成分Cの放射線硬化性アクリル系樹脂に導入する二重結合の量や設定したい酸価の値によって自由に決められるが、好ましくはアクリル系樹脂(a)の酸価が50～650(KOHmg/g)になるように決定される。アクリル系樹脂(a)の酸価が50(KOHmg/g)より小さいときには、これに付加できる分子内にエポキシ基及び不飽和結合を共に有する化合物(b)(以下、単に化合物(b)とも略す。)の量が少なくなり、放射線硬化性樹脂としての満足すべき性質が得られない。また650(KOHmg/g)より高い場合には、使用できる溶剤が限定される。なお、酸価はJIS K1557に従い、KOHを用いて測定される。

【0055】アクリル系樹脂(a)の合成方法は特に制限はなく、前述のような樹脂が得られればよいが、反応の行い易さ等から適当な反応溶媒中での重合(溶液重合)が好ましい。反応溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類等が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエステル類、エステル類が好ましい。これらの溶媒は単独で、あるいは混合して使用してもよい。

【0056】ラジカル重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウ

ロイルベルオキシド、 α -ブチルベルオキシビバレート、1,1'-ビス- α -ブチルベルオキシシクロヘキサン等の有機過酸化物および過酸化水素等を挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとドックス型の開始剤としてもよい。本発明における成分Cの放射線硬化性アクリル系樹脂は、アクリル系樹脂(a)中のカルボン酸とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b)を、例えば臭化テトラブチルアンモニウムなどのアンモニウム系触媒を用いて反応させることで得られる。

【0057】エポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b)としては、例えば(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、あるいはシクロヘキセンオキシド(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの中でシクロヘキセンオキシド(メタ)アクリレート等のような分子内に脂環式エポキシ基および不飽和化合物を共に有する化合物が特に好ましい。

【0058】アクリル系樹脂(a)中のカルボン酸とエポキシ基を有するラジカル重合性化合物(b)を、例えば臭化テトラブチルアンモニウムなどのアンモニウム系触媒を用いて反応させることで得られた、本発明における成分Cの放射線硬化性アクリル系樹脂は、そのホモポリマーのT_gが50℃以上、好ましくは100℃以上であることが必要である。

【0059】好ましくは成分Cの酸価が20~650(KOHmg/g)、特に好ましくは50~300(KOHmg/g)。成分Cの酸価が20(KOHmg/g)より小さいときには、メタノール等の極性溶剤には溶けなくなるため、この溶剤中での樹脂液の保存安定性が悪くなる。また650(KOHmg/g)より高い場合には、使用できる溶剤が限定されるため、つまり非極性の溶剤に溶けなくなり好ましくない(メタノール等の非常に極性の高い溶剤だけとなる)。さらに硬化後の塗膜の吸水率が上昇し表面硬度の低下等の悪影響を及ぼす。なお、酸価は、JIS K1557に従い、KOHを用いて測定される。

【0060】成分Cの放射線硬化性アクリル系樹脂のT_gが50℃より低い場合は、樹脂液を基板上に塗布し溶剤を乾燥した時点で、塗膜はタックフリーとならず、活性エネルギー照射前に印刷、エンボス処理等の加工はできなくなる。

【0061】上記の特徴を有する不飽和基を有する硬化性樹脂の市販品としては、サイクロマーACA-200、ACA-200M、ACA-250、ACA-210P(以上、ダイセル化学工業(株)製)等を挙げるこ

とができる。

【0062】本発明で成分Dとして用いられる放射線重合開始剤としては、放射線照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればよく、必要に応じてさらに光増感剤を用いることもできる。このような放射線重合開始剤としては、放射線照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればいずれてもよい。なお、本発明で「放射線」という語は、赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等をいう。

10

【0063】上記放射線重合開始剤の具体例としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン系化合物、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(α -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられ、さらにBTTBと色素増感剤、例えばキサントン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリン等との組み合わせ等が挙げられる。これらのうち、特にベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)

20

30

40

50

ル)ーブタン-1-オン等が好ましい。

【0064】放射線重合開始剤の市販品としてはイルガキュア184、651、500、907、369、784、2959(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ルシリンTPO(BASF社製)、ダロキュア1116、1173(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ユベクリルP36(UCB社製)、エスカキュアKIP150、KIP100F(以上、ランベルティ社製)等を挙げることができる。

【0065】また、増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等があり、市販品としてはユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB社製)等が挙げられる。

【0066】本発明の成分Dである前記放射線重合開始剤の組成物中に占める割合は、通常、0.01~10重量%、好ましくは0.5~7重量%、特に好ましくは1~5重量%である。10重量%を超えると、組成物の保存安定性や硬化物の物性等に悪影響を及ぼすことがある。

【0067】本発明では任意成分として上記の成分A以外のビニル基または(メタ)アクリロイル基を含有する重合性モノマーを使用することができ、これらは単官能性モノマーであっても多官能性モノマーであってもよい。

【0068】上記単官能性モノマーとしては、例えばN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン等のビニル基含有モノマー；アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、1-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メ

タ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを挙げることができる。これらのうち、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカルバゾール、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、特にN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレートおよびアクリロイルモルフォリンが好ましく用いられる。この中でもさらに好ましくは、アクリロイルモルフォリンである。

【0069】これら単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-111、M-113、M-117(以上、東亜合成(株)製)、カヤラッドTC110S、R-629、R-644(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート3700(大阪有機化学工業(株)製)などを使用することができる。

【0070】また、多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジエチルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロムビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加テトラブロムビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、リエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有モノマーを挙げることができる。

【0071】これらのうち、エチレンオキシド付加ビス

21

フェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、アロピレンオキシド付加ビスフェノールAの両末端(メタ)アクリル酸エステル、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0072】なお、多官能性モノマーの市販品としては、例えばユビマーUV、SA1002(以上、三菱化学(株)製)、ビスコート700(大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-604、(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210(東亜合成(株)製)などを使用することができる。

【0073】上記任意成分としての重合性モノマーは本発明の組成物を構成するA、B、CおよびD成分の合計重量を基準にして、好ましくは0~10重量%で用いられる。

【0074】本発明には、また必要に応じて各種添加剤を添加することができるが、これらの添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、着色剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、無機系充填材、有機系充填材、フィラー、濡れ性改良剤、塗面改良剤等がある。

【0075】酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス1010、1035、1076、1222(以上、チバガイギー社製)等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、チヌビン P、234、320、326、327、328、213、400(以上、チバガイギー社製)、スミソープ110、130、140、220、250、300、320、340、350、400(以上、住友化学工業(株)製)等があげられ、光安定剤の市販品としては、チヌビン292、144、622LD(以上、チバガイギー社製)、サノールLS-770、765、292、2626、1114、744(以上、三共化成工業(株)製)等が挙げられ、シランカップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品としてはSH6062、SZ6030(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、KBE903、KBM803(以上、信越シリコン(株)製)等が挙げられ、老化防止剤の市販品としては、アンティジェン W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW(以上、住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0076】また本発明の組成物には、その他の添加剤としてエポキシ樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、アロピニルエーテル、マレイン酸誘導体等の重合性化合物、ポリアミド、ポリイミド、ポリア

22

ミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーまたはオリゴマーも配合できる。

【0077】本発明の放射線硬化性樹脂組成物を硬化させると、その硬化物の23℃での鉛筆硬度がH~7Hの物が得られる。また硬化にともなう硬化収縮率は、通常10%以下、好ましくは6%以下である。さらに得られた硬化物は耐擦傷性に優れている。

【0078】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】アルコキシシラン化合物の製造

20 参考例-1

乾燥空气中、メルカプトプロピルトリメトキシシラン7.8重量部、ジブチル錫ジラウレート0.2重量部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート20.6重量部を撹拌しながら50℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間撹拌した。これにペンタエリスリトールトリアクリレート71.4部を30℃で1時間かけて滴下後、60℃で3時間加熱撹拌することでアルコキシシラン化合物であるシラン化合物を得た。これをシラン化合物Aという。生成物中の残存イソシアネート量を分析したところ0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示した。

【0080】成分Bの製造

参考例-2

参考例-1で製造したシラン化合物A8.1重量部、メタノールシリカゾル(日産化学(株)製、メタノール分散コロイダルシリカ(平均粒径0.01~0.02μm)、シリカ濃度30重量%)90.5重量部、イオン交換水0.1重量部の混合液を、60℃、3時間撹拌後、オルトリン酸メチルエステル1.3重量部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱撹拌することで無色透明の分散液を得た。分散液のシリカ粒子に固定されたアルコキシシラン化合物残渣の含有量は約20重量%であった。これを分散液1aという。

【0081】組成物の配合実施例

以下、本発明に用いる組成物の調製法について説明する。各成分の配合重量比を表1に示す。

【0082】実施例-1

紫外線を遮蔽した容器中において、参考例-2で調製した分散液1aを60重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10重量部、イソボルニルアクリレー

ト5重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3重量部、サイクロマーACA-210P(酸価125KOHmg/g)を20重量部を室温下、30分攪拌することで均一溶液として表1に示す実施例-1の組成物を得た。同様の操作法により表1に示す実施例-2～4および比較例-1～3に示す組成物を得た。

【0083】試験例

上記実施例で得られた樹脂組成物を用いて下記の手法で試験片を作成し、下記の如く樹脂液保存安定性、乾燥後タックフリー試験、耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観を評価した。結果を表2に示す。

【0084】試験片の作成：ワイヤーバーコーター(No.10)を用いて市販PETフィルム上(膜厚188 μ m)に実施例および比較例で得られた樹脂組成物を約5 μ mの厚みに塗布し、40℃の赤外線乾燥炉中で一分間放置後、空気雰囲気下で0.3J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。次いで、23℃、相対湿度50%の状態24時間保持し、これを試験片とした。

【0085】樹脂液保存安定性：

判定基準(試料調整100時間後)

○：異常なし

△：わずかに白濁する

×：白濁、沈澱が生じる

【0086】乾燥後タックフリー試験：ワイヤーバーコーター(No.10)を用いて市販PETフィルム上(膜厚188 μ m)に実施例および比較例で得られた樹脂組成物を約5 μ mの厚みに塗布し、40℃の赤外線乾燥炉中で一分間放置後、指で触り塗膜の指付着性を見た。

判定基準

○：塗膜の指付着なし(タックフリー)

×：塗膜の指付着あり(タックあり)

【0087】耐擦傷性試験：学振型磨耗試験機に上記試験片をのせ、スチールウール#0000の上に200gの荷重をかけて10往復させた。擦傷の状況を肉眼で判定した。

判定基準

◎：全く傷が付かない

○：1～3本の傷が付く

△：4～10本の傷が付く

×：10本以上の傷が付く

【0088】耐磨耗性試験：JIS R3221に従い、テーバー磨耗試験器を用いて、上記試験片のテーバー試験(磨耗輪CS-10F、荷重500g、100回転)後の ΔH (ヘーズ)値を測定した。

【0089】基板密着性：JIS K5400に従った。硬化試験片の表面に1mm間隔で縦、横11本ずつの切れ目を入れて100個の基盤目をつくり、市販のセロファンテープをその表面に密着させた後、急激に剥がした時に、剥離せずに残存したマス目の数(X)をX/100で表示する。

【0090】塗膜の外観：表面のクラック、白化、くもり等の欠陥について目視にて判定した。

判定基準

○：目立った欠陥なし

△：わずかにクラック、くもり等の発生が見られる

×：いちじるしく外観を損ねている

【0091】

【表1】

25

26

| 配合例 | 実施例 | | | | 比較例 | | |
|---|-----|----|----|----|-----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 成分B 分散液1a | 62 | 62 | 67 | 67 | 77 | 62 | 62 |
| 成分A DPHA ¹⁾ TMPTA ²⁾ | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 10 | 10 |
| 成分C ACA-210P ³⁾ ACA-250 ⁴⁾ B-3004 ⁵⁾ AP-2150 ⁶⁾ | 20 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 20 |
| 成分D 光重合開始剤 ⁷⁾ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| IBXA ⁸⁾ | 5 | 5 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |

¹⁾ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート²⁾ ペンタエリスリトールトリアクリレート³⁾ ダイセル化学工業(株)製 サイクロマーACA-210P
(酸価:125KOHmg/g)⁴⁾ ダイセル化学工業(株)製 サイクロマーACA-250
(酸価:75KOHmg/g)⁵⁾ 新中村化学工業(株)製 ユニレジンB-3004
(酸価:5KOHmg/g以下)⁶⁾ 新中村化学工業(株)製 ユニレジンAP-2150
(酸価:5KOHmg/g以下)⁷⁾ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン⁸⁾ イソボルニルアクリレート

【0092】

* * 【表2】

| 配合例 | 実施例 | | | | 比較例 | | |
|-----------|-----|---|---|---|-----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 樹脂液保存安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 乾燥後タックフリー | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 耐擦傷性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | △ |
| 耐摩耗性(ΔH) | 3 | 3 | 6 | 6 | 3 | 50 | 30 |
| 基板密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |

【0093】

【発明の効果】本発明の放射線硬化性樹脂組成物は、プラスチック成型物、塗装物等の表面に耐擦傷性、耐磨耗性、基板密着性および塗膜の外観に優れた硬化被膜を形成することができ、また、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成されるため活性エネルギー照射前に印刷、エンボス処理等の加工が可能であり、かつ活性エネルギー線照射※

※後成形することが可能である液状硬化性樹脂組成物に関し、特に転写箔フィルム、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック成型体等のハードコート材、または建築内装材としての床材、壁材等の汚染防止もしくは傷つき防止コーティング材として用いることができるハードコート用被覆材組成物に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内